(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0001299
(43) 공개일자 2017년01월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 5/14 (2006.01) *H01B 1/02* (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01) *H01B 3/30* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01B 5/14 (2013.01)
H01B 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0091074
(22) 출원일자 2015년06월26일
심사청구일자 2015년06월26일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
백정민
울산광역시 울주군 범서읍 구영로 75-9번(우미린 1차 301동 1201호)
박준모
울산광역시 울주군 유니스트길 50 울산과학기술대학교 학생기숙사 302동 404호
(74) 대리인
장한특허법인

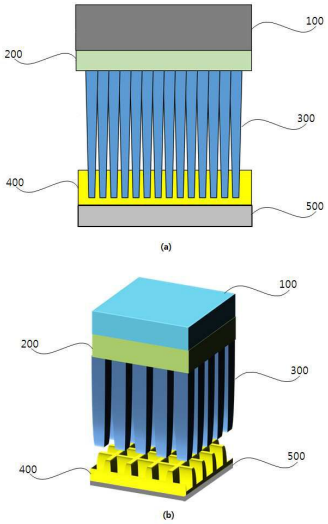
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조와 제작방법**

(57) 요 약

본 발명에 따른 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조는 제1기판; 상기 제1기판상에 기립 성장된 나노로드; 상기 나노로드의 말단부가 삽입될 수 있도록, 일측면에 격자구조로 복수의 구멍이 형성된 메타 구조물; 및 상기 메타 구조물의 타측면에 형성된 제1기판;을 포함하여, 다공성구조의 금속/광촉매 혹은 금속/유전체 나노구조 기반의 메타물질을 형성하여 플라즈몬현상에 의한 광트랩효과를 상승시켜 가시광영역에서의 동작효율을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01B 13/0026 (2013.01)
H01B 3/307 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711011270[2013M3C1A3063602]
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 미래융합파이오니아사업
연구과제명 3차원 형상의 플라즈모닉 메타구조 기반 광전극 제조
기 여 율 1/1
주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
연구기간 2015.03.01 ~ 2016.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

제1기판(100);

상기 제1기판(100)상에 기립 성장된 나노로드(300);

상기 나노로드(300)의 말단부가 삽입될 수 있도록, 일측면에 격자구조로 복수의 구멍이 형성된 메타 구조물(400); 및

상기 메타 구조물(400)의 타측면에 형성된 제1기판(500);을 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 제1기판(100)과 상기 나도로드(300) 사이에 개재되어, 상기 나노로드(300)의 성장을 돕는 성장 도움층(200);을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 제1기판(100)은

금속, 유전체, 폴리머 또는 반도체로 구성되되, 상기 금속의 경우 Cu, Fe, Au, Al, Ag으로 구성되고, 상기 폴리머의 경우 PET, PDMS 구성되고, 상기 반도체의 경우 Si, GaAs으로 구성되며, 상기 유전체의 경우 SiO_2, TiO_2으로 구성되는 것을 특징으로 하는 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 성장 도움층(200)은

TiO_2, Fe_3O_4, ZnO, WO_3, $BiVO_4$, $SrTiO_3$, ZnS, ZrO_2, $SrTiO_3$, $KTaO_3$, CdS, CdSe, MoS_2, ITO, FTO으로 구성되는 것을 특징으로 하는 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 나노로드(300)는

반도체 또는 유전체로 구성되되, 상기 반도체의 경우 GaN, Ge, Si, GaAS, GaP으로 구성되고, 상기 광촉매의 경우 TiO_2, Fe_3O_4, ZnO, WO_3, $BiVO_4$, $SrTiO_3$, ZnS, ZrO_2, $SrTiO_3$, $KTaO_3$, CdS, CdSe, MoS_2으로 구성되는 것을 특징으로 하는 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 메타 구조물(400)은

Au, Pt, Ag, Ni, Al, Cu의 금속 물질로 구성되는 것을 특징으로 하는 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 제2기판(500)은

폴리머, 유리, 또는 반도체로 구성되되, 상기 폴리머는 PET, PDMS으로 구성되고, 상기 반도체는 Si, GaAs으로 구성되는 것을 특징으로 하는 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항 중, 어느 한 항에 있어서,

상기 나노로드(300)의 크기는

200 nm 이하의 지름과 300 nm 이상의 길이를 가지는 것을 특징으로 하는 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조.

청구항 9

제 1항 내지 제 7항 중, 어느 한 항에 있어서,

상기 메타 구조물(400)에 형성되는 구멍의 크기는 200 nm 이하의 지름과 300 nm 이상의 깊이를 가지는 것을 특징으로 하는 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조.

청구항 10

(a) 수열합성에 의해 제1기판(100) 상에 TiO_2를 성장시켜 나노로드(300)를 형성시키는 단계;

(b) 상기 나노로드(300)위에 PR코팅을 통해 TiO_2 나노로드(300) 전체를 코팅하는 단계;

(c) RIE를 통해 표면에서 일정 깊이까지 식각하여 상기 나노로드(300)의 일부를 표면에 노출시키는 단계;

(d) 상기 표면에 드러난 상기 나노로드(300)를 Au 금속으로 증착 혹은 도금을 통하여 200nm 미만 깊이 100nm 이상의 다공성 구조를 형성시키는 단계;

(e) 상기 (b)단계에서 코팅된 PR을 유기용매를 이용하여 제거하여 상기 (d)단계에서 증착 또는 도금된 상기 Au 금속에 다공성 메타구조를 형성시키는 단계; 및

(f) 상기 다공성 메타구조로 형성된 상기 Au금속에 RuO_2, NiO, Co, Pt 등의 촉매를 흡착시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조 제작방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조와 제작방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 금속과

광촉매의 복합구조를 이용한 다공성 메타물질을 이용하여 물 분해를 통한 수소 및 산소 발생을 유도하는 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조와 제작방법에 관한 것이다.

[0002]

배 경 기 술

[0003] 수소는 다양한 에너지원과 기술을 통하여 생산할 수 있는데, 기존의 화석연료나 재생에너지, 원자력, 바이오매스, 인공광합성광촉매를 이용하여 이산화탄소 배출 없이 물분해를 통해 생산할 수 있다.

[0004] TiO_2를 기반으로 개발된 인공광합성에 이용되는 광촉매는 대부분이 자외선에 반응하는 것으로 태양광선의 경우 자외선은 약 4%이므로 태양광선 중 약 43%를 차지하는 가시광선에 반응하는 고효율의 광촉매의 개발이 중요하다.

[0005] 가시광에서 작동하는 광촉매로 Fe_2O_3, $BiVO_4$, CdSe 등이 있으나 태양광을 조사할 경우 광전화학작용으로 인해 부식되는 특성이 있어, 수명 및 신뢰성에 문제점을 가진다.

[0006] 이러한 이유로 가시광선에서 물 분해나 고효율의 활성이 실현되고 있지만 아쉽게도 현 단계에서는 수명의 문제로 인해 아직 실용화 단계에 이르지 못하고 있다.

[0007] 신뢰성을 가지는 물질로는 대표적으로 TiO_2가 있지만 가시광을 거의 흡수하지 않아 태양광에서 낮은 효율을 가져, Fe_2O_3, $BiVO_4$, ZnO_2, WO_3 등의 광촉매를 복합구조를 사용하여 가시광에서 동작하는 광전극 제조에 관한 연구가 활발하며 p-n 접합형 다이오드 구조 등 복합광촉매를 이용하여 전자/정공 쌍을 효율적으로 분리하고 재결합함으로서 광촉매 활성을 얻는 연구 결과가 주목받고 있다.

[0008] 최근 TiO_2 광촉매 소재에 금속입자를 결합한 형태로 플라즈몬 효과를 유도하여 낮은 포톤 에너지에서도 전자/정공이 생성이 될 수 있는 플라즈모닉 광전극에 대한 연구가 진행되고 있으며 플라즈모닉 효과에 대한 실험적 증명 결과를 보여주고 있다.

[0009] 다만 대부분의 연구 결과는 아직 가시광선 영역에서의 빛의 흡수율이 낮아 solar-to-hydrogen 변환 효율이 낮으며 대체적으로 2% 내외의 효율을 보여주고 있다.

[0010] 한편, 나노구조체 광촉매 전극으로 이용하는 접근 방법은 표면적 증가, 전자정공이동효율 최적화 등의 효과를 얻을 수 있어 고효율 광촉매 제작에 있어 필수적으로 적용되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2015-0009076호(2015. 01. 26)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 상술한 문제점을 극복하기 위하여, 본 발명은 TiO_2, ZnO, WO_3와 같은 넓은 밴드갭을 가지는 가시광영역에서 동작하지 않는 광촉매를 다공성 구조의 메타물질의 고유 특징인 공진주파수에서의 빛의 높은 흡수 현상을 이용하고, 또한 다공성 메타구조를 이용하여 플라즈모닉 현상을 유도하고 흡수된 빛으로 여기된 전자를 효율적으로 광촉매로 전달함으로써 가시광선영역의 빛을 통해 수소 및 산소를 생산할 수 있는 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조와 제작방법의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상술한 목적을 달성하기 위한, 본 발명에 따른 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조는 제1기판; 상기 제1기판상에 기립 성장된 나노로드; 상기 나노로드의 말단부가 삽입될 수 있도록, 일측면에 격자구조로 복수의 구멍이 형성된 메타 구조물; 및 상기 메타 구조물의 타측면에 형성된 제1기판;을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 바람직하게 상술한 목적을 달성하기 위한, 본 발명에 따른 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조 제작방법은 (a) 수열합성에 의해 제1기판 상에 TiO_2를 성장시켜 나노로드를 형성시키는 단계; (b) 상기 나노로드 위에 PR코팅을 통해 TiO_2 나노로드 전체를 코팅하는 단계; (c) RIE를 통해 표면에서 일정 깊이까지 식각하여 상기 나노로드의 일부를 표면에 노출시키는 단계; (d) 상기 표면에 드러난 상기 나노로드를 Au 금속으로 증착 혹은 도금을 통하여 200nm 미만 깊이 100nm 이상의 다공성 구조를 형성시키는 단계; (e) 상기 (b)단계에서 코팅된 PR을 유기용매를 이용하여 제거하여 상기 (d)단계에서 증착 또는 도금된 상기 Au금속에 다공성 메타구조를 형성시키는 단계; 및 (f) 상기 다공성 메타구조로 형성된 상기 Au금속에 RuO_2, NiO, Co, Pt 등의 촉매를 흡착시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조와 제작방법은 다공성구조의 금속/광촉매 혹은 금속/유전체 나노구조 기반의 메타물질을 형성하여 플라즈몬현상에 의한 광트랩효과를 상승시켜 가시광영역에서의 동작효율을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

[0016] 또한, 본 발명에 따른 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조와 제작방법은 기존의 물질의 한계를 뛰어넘는 물분해 광전극 계발을 가능하게 하는 효과가 있다.

[0017] 또한, 본 발명에 따른 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조와 제작방법은 다공성 금속구조의 플라즈몬 공진 주파수에 해당하는 광을 흡수할 수 있으며 기존의 유전체 혹은 광촉매에서 흡수하지 못한 가시광영역의 광을 흡수하여 광전류를 발생할 수 있어 태양광에서의 광전류발생 효율을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

[0018] 또한, 본 발명에 따른 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조와 제작방법은 다공성구조의 구멍의 형태와 크기에 따라 공진주파수를 변화시켜, 공진주파수 영역의 빛 흡수율을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

[0019] 또한, 본 발명에 따른 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조와 제작방법은 다공성 금속 표면과 광촉매 표면에 전기촉매를 흡착시켜 촉매특성이 좋지 않은 금속을 사용하더라도 효율을 증가시킬 수 있는 효과가 있다.

[0020]

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 다공성 메타물질과 광촉매를 이용한 광전극의 개념도,

도 2는 본 발명의 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조 제작방법에 따른 공정도,

도 3은 본 발명에 따른 다공성 메타물질 광전극의 동작원리를 설명하기 위한 도면,

도 4는 다른 실시예의 본 발명에 따른 다공성 메타물질 광전극을 도시한 도면, 및

도 5는 본 발명에 따른 다공성 메타구조의 SEM 단면사진 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정하여 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0023] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양

한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0024] 먼저, 본 발명에 따른 일실시예로서, 도 1을 참조하여 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조에 대하여 설명한다.

[0025] 참고로, 도 1은 다공성 메타물질과 광촉매를 이용한 광전극의 개념도 이다.

[0026] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조는 제1기판(100), 성장 도움층(200), 나노로드(300), 메타 구조물(400), 및 제2기판(500)을 포함한다.

[0027] 상기 제1기판(100)은 광전극의 기판에 해당하며 금속, 유전체, 폴리머 혹은 반도체로 구성될 수 있는데, 상기 금속으로는 Cu, Fe, Au, Al, Ag 등으로 구성될 수 있고, 상기 폴리머로는 PET, PDMS 등으로 구성될 수 있고, 상기 반도체로는 Si, GaAs, 등으로 구성될 수 있으며, 상기 유전체로는 SiO_2, TiO_2 등으로 구성될 수 있다.

[0028] 상기 성장 도움층(200)은 나노로드의 성장에 도움이 되는 층으로 기판위에 바로 나노로드를 성장 할 수 있는 경우 없을 수 있으며 TiO_2, Fe_3O_4, ZnO, WO_3, $BiVO_4$, $SrTiO_3$, ZnS, ZrO_2, $SrTiO_3$, $KTaO_3$, CdS, CdSe, MoS_2, ITO, FTO 등으로 구성될 수 있다.

[0029] 상기 나노로드(300)는 반도체 혹은 유전체로 구성되는데, 상기 반도체로는 GaN, Ge, Si, GaAS, GaP 등으로 구성될 수 있으며, 광촉매로는 TiO_2, Fe_3O_4, ZnO, WO_3, $BiVO_4$, $SrTiO_3$, ZnS, ZrO_2, $SrTiO_3$, $KTaO_3$, CdS, CdSe, MoS_2 등으로 구성될 수 있으며 나노로드의 크기는 200 nm 이하의 지름과 300 nm 이상의 길이를 가질 수 있다.

[0030] 상기 메타 구조물(400)은 금속으로 구성되며 Au, Pt, Ag, Ni, Al, Cu등의 물질로 구성될 수 있는데, 형성된 구멍의 크기는 200 nm 이하의 지름과 300 nm 이상의 깊이를 가지는 형태의 구조이다.

[0031] 상기 메타 구조물(400)의 구멍에 상기 나노로드(300)가 삽입되어, 도 5에 도시된 바와같이 다공성 메티구조 광전극을 구성하게 된다.

[0032] 참고로, 도 5는 본 발명에 따른 다공성 메타구조의 SEM 단면사진 도면이다.

[0033] 상기 제2기판(500)은 기판으로서의 역할을 담당하고 폴리머, 유리, 반도체로 구성 될 수 있는데, 상기 폴리머로는 PET, PDMS 등으로 구성될 수 있고, 상기 반도체로는 Si, GaAs, 등으로 구성될 수 있다.

[0034] 한편, 이하에서, 도 2를 참조하여 본 발명에 따른 일실시예로서, 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조 제작방법에 대하여 설명한다.

[0035] 참고로, 도 2는 본 발명의 다공성 메타물질을 이용한 물분해 광전극 구조 제작방법에 따른 공정도이다.

[0036] 도 2(a)에 도시된 바와 같이, 수열합성에 의해 상기 제1기판(100) 상에 TiO_2를 성장시켜 상기 나노로드(300)를 형성시키는 단계를 수행한다(S10).

[0037] 이때, 상기 나노로드(300)는 성장층으로 FTO투명전극을 사용한 것으로 투명전극(TCO)층을 전자선증착, 스퍼터(SPUTTER), 또는 스프레이 증착을 통해 형성되다.

[0038] 도 2(b)에 도시된 바와 같이, 상기 TiO_2가 성장된 상기 나노로드(300)위에 PR코팅을 통해 TiO_2 나노로드(300) 전체를 코팅하는 단계를 수행한다(S20).

[0039] 도 2(c)에 도시된 바와 같이, RIE를 통해 표면에서 일정 깊이까지 식각하여 상기 나노로드(300)의 일부를 표면에 노출시키는 단계를 수행한다(S30).

[0040] 도 2(d)에 도시된 바와 같이, 표면에 드러난 상기 나노로드(300)를 Au 금속으로 증착 혹은 도금을 통하여 200nm 미만 깊이 100nm 이상의 다공성 구조를 형성시키는 단계를 수행한다(S40).

[0041] 도 2(e)에 도시된 바와 같이, 상기 S20단계에서 코팅된 PR을 유기용매를 이용하여 제거하여 상기 S40단계에서 증착 또는 도금된 Au금속에 다공성 메타구조를 형성시키는 단계를 수행한다(S50).

[0042] 도 2(f)에 도시된 바와 같이, 상기 다공성 메타구조로 형성된 상기 Au금속에 RuO_2, NiO, Co, Pt 등의 촉매를 흡착시키는 단계를 수행한다(S60).

[0043] 도 2(f)에서 상기 촉매의 모양이 입자형태이지만 실제로는 박막 혹은 나노선구조일 수 있다.

[0044] 이하에서, 도 3을 참조하여 본 발명에 따른 다공성 메타물질 광전극의 동작원리에 대하여 간단히 설명한다.

[0045] 참고로, 도 3은 본 발명에 따른 다공성 메타물질 광전극의 동작원리를 설명하기 위한 도면이다.

[0046] 도 3에 도시된 바와 같이, 외부에서 유입된 광이 상기 나노로드(300)를 통해 내부의 TiO_2 광촉매와 상기 메타 구조물(400)을 구성하는 Ag금속의 경계면에서 흡수되어 여기되어 플라즈몬 상태로 전환되어 플라즈몬으로 여기된 전자가 TiO_2 로 이동하여 광전류를 형성한다.

[0047] 본 특허의 다른 실시예로서 상기 메타 구조물(400)는 Au, Pt, Ag, Ni, Al, Cu 등의 물질로 구성될 수 있으며 그 위에 광촉매, 혹은 반도체로 상기 나노로드(300)를 형성할 수 있는데, 상기 반도체로는 GaN, Ge, Si, GaAS, GaP 등으로 구성될 수 있고, 상기 광촉매로는 TiO_2, Fe_3O_4, ZnO, WO_3, $BiVO_4$, $SrTiO_3$, ZnS, ZrO_2, $SrTiO_3$, $KTaO_3$, CdS, CdSe, MoS_2 등으로 구성될 수 있다.

[0048] 한편, 도 4에 도시된 상기 제2기판(500)은 기판으로서의 역할을 담당하며, 폴리머, 유리, 반도체로 구성될 수 있는데, 폴리머로는 PET, PDMS 등으로 구성될 수 있고 반도체로는 Si, GaAs, 등으로 구성될 수 있다.

[0049] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시 예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 하기에 기재될 청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

부호의 설명

[0050] 100 : 제1기판

200 : 성장 도움층

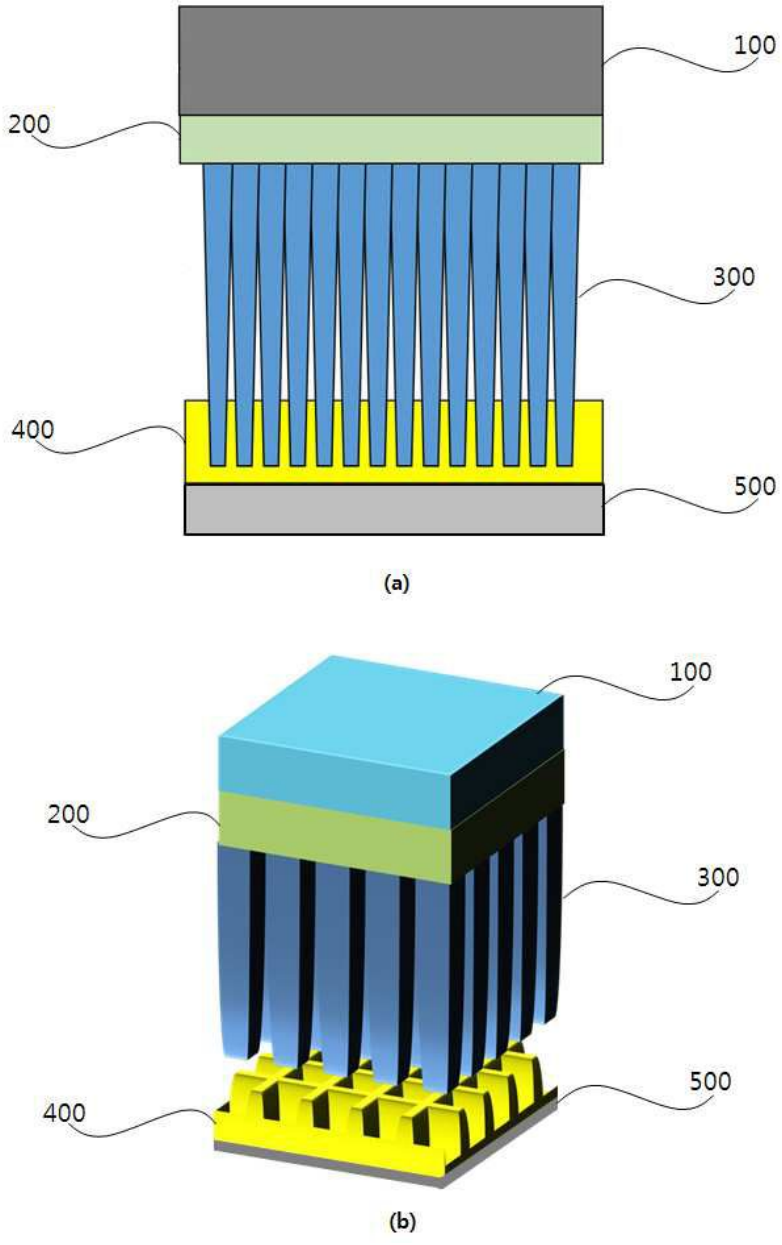
300 : 나노로드

400 : 메타 구조물

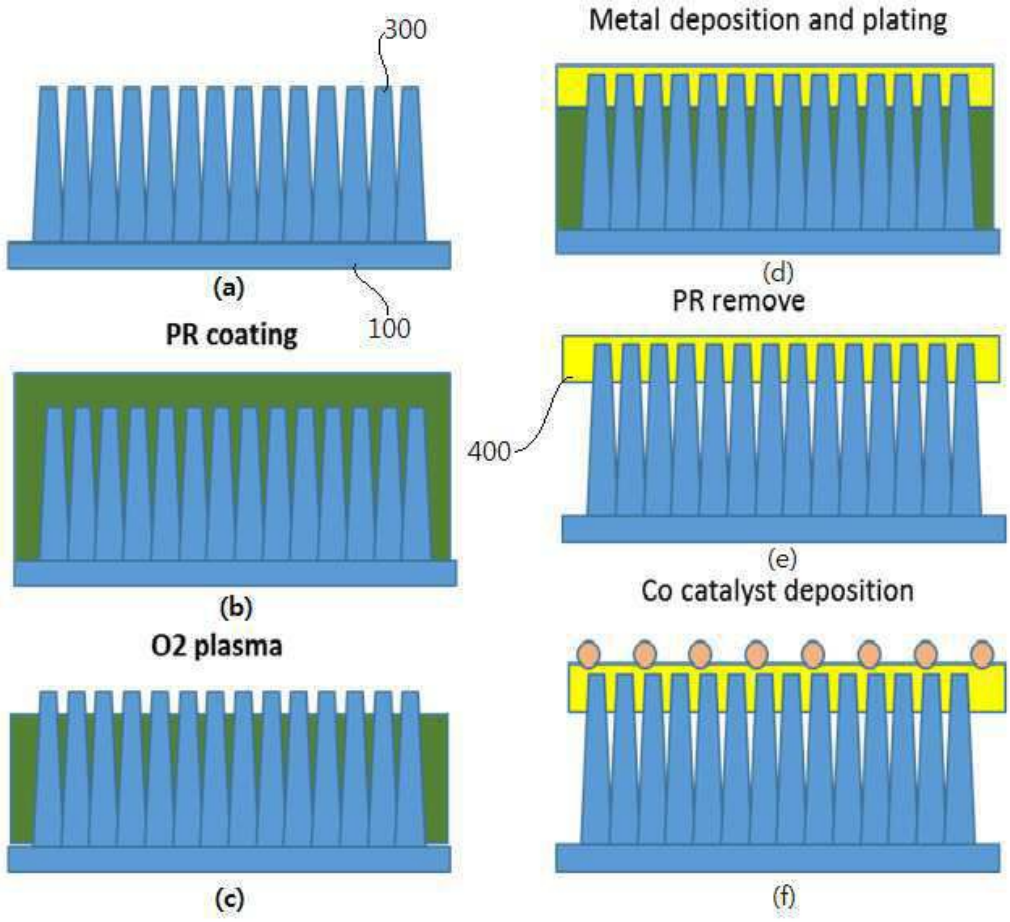
500 : 제2기판

도면

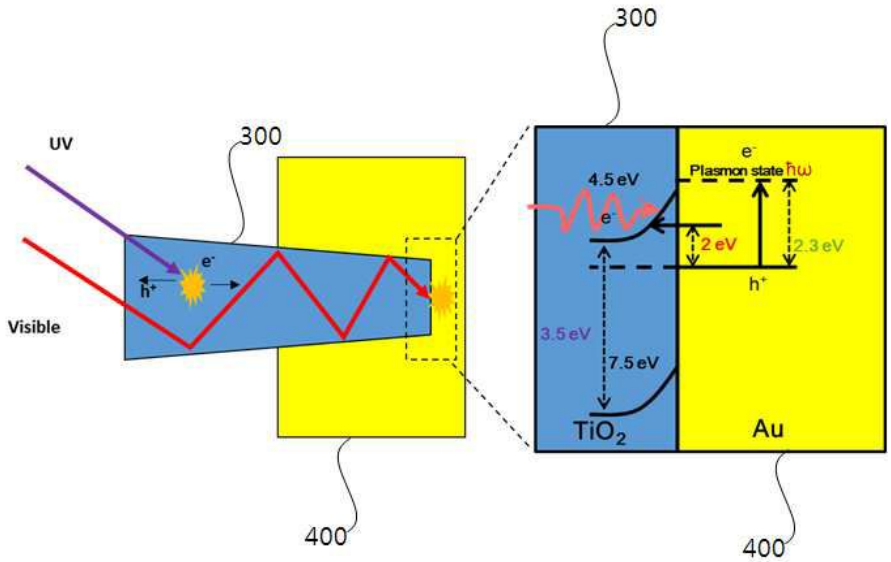
도면1



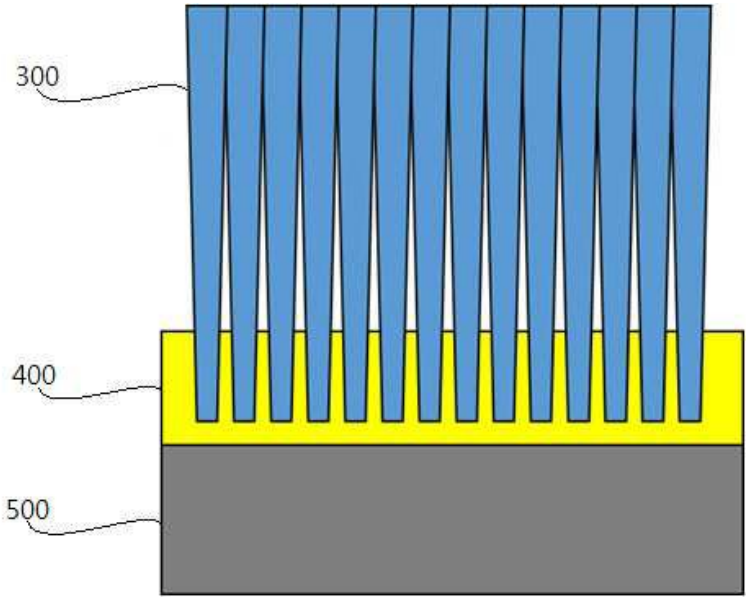
도면2


300
(a)
PR coating
100
(b)
O2 plasma
(c)
Metal deposition and plating
(d)
PR remove
400
(e)
Co catalyst deposition
(f)

도면3


UV
300
Visible
e⁻
h⁺
400
300
4.5 eV
e⁻
Plasmon state ħω
2 eV
2.3 eV
h⁺
3.5 eV
7.5 eV
TiO2
Au
400

도면4



도면5

